

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

PCT/JP03/08437

03.07.03

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2002年 7月 9日

出 願 番 号
Application Number: 特願2002-200592
[ST. 10/C]: [JP2002-200592]

REC'D 22 AUG 2003

WIPO PCT

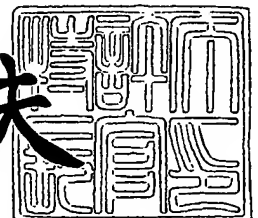
出 願 人
Applicant(s): ダイハツ工業株式会社

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 8月 7日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



BEST AVAILABLE COPY

出証番号 出証特 2003-3063307

【書類名】 特許願

【整理番号】 102047

【提出日】 平成14年 7月 9日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 B01J 23/42

【発明者】

【住所又は居所】 滋賀県蒲生郡竜王町大字山之上 3000番地 ダイハツ
工業株式会社 滋賀テクニカルセンター内

【氏名】 田中 裕久

【発明者】

【住所又は居所】 滋賀県蒲生郡竜王町大字山之上 3000番地 ダイハツ
工業株式会社 滋賀テクニカルセンター内

【氏名】 丹 功

【発明者】

【住所又は居所】 滋賀県蒲生郡竜王町大字山之上 3000番地 ダイハツ
工業株式会社 滋賀テクニカルセンター内

【氏名】 上西 真里

【発明者】

【住所又は居所】 滋賀県蒲生郡竜王町大字山之上 3000番地 ダイハツ
工業株式会社 滋賀テクニカルセンター内

【氏名】 梶田 伸彦

【発明者】

【住所又は居所】 滋賀県蒲生郡竜王町大字山之上 3000番地 ダイハツ
工業株式会社 滋賀テクニカルセンター内

【氏名】 谷口 昌司

【特許出願人】

【識別番号】 000002967

【氏名又は名称】 ダイハツ工業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100103517

【弁理士】

【氏名又は名称】 岡本 寛之

【電話番号】 06-4706-1366

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 045702

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

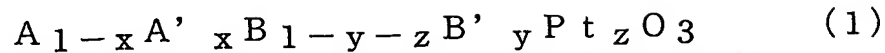
【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 排ガス浄化用触媒

【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式(1)



(式中、Aは、3価以外に価数変動しない希土類元素を必ず含む希土類元素から選ばれる少なくとも1種の元素を示し、A'は、アルカリ土類金属およびAgから選ばれる少なくとも1種の元素を示し、Bは、Fe、Mn、Alから選ばれる少なくとも1種の元素を示し、B'は、Pt、Fe、Mn、Co、希土類元素以外の遷移元素から選ばれる少なくとも1種の元素を示し、xは、 $0 < x \leq 0.5$ の数値範囲の原子割合を示し、yは、 $0 \leq y < 0.5$ の数値範囲の原子割合を示し、zは、 $0 < z \leq 0.5$ の数値範囲の原子割合を示す。)

で表されるペロブスカイト型構造の複合酸化物を含むことを特徴とする、排ガス浄化用触媒。

【請求項2】 一般式(1)において、Aが、La、Nd、Yから選ばれる少なくとも1種の元素を示し、A'が、Mg、Ca、Sr、Ba、Agから選ばれる少なくとも1種の元素を示し、B'が、Rh、Ruから選ばれる少なくとも1種の元素を示すことを特徴とする、請求項1に記載の排ガス浄化用触媒。

【請求項3】 一般式(1)において、yおよびzは、 $0 < y + z \leq 0.5$ の関係を満たすことを特徴とする、請求項1または2に記載の排ガス浄化用触媒。

【請求項4】 一般式(1)において、xおよびzが、 $x = z$ （ただし、A'がAgの場合には、 $2x = z$ ）の関係を満たすことを特徴とする、請求項1～3のいずれかに記載の排ガス浄化用触媒。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、自動車用エンジンなどの排ガス中に含まれる一酸化炭素(CO)、炭化水素(HC)および窒素酸化物(NO_x)を効率よく浄化する排ガス浄化用

触媒に関する。

【0002】

【従来の技術】

現在まで、排ガス中に含まれる一酸化炭素 (CO)、炭化水素 (HC) および窒素酸化物 (NO_x) を同時に浄化できる三元触媒として、Pt (白金)、Rh (ロジウム)、Pd (パラジウム) などの貴金属が、触媒活性成分として広く用いられている。

【0003】

これら貴金属のうち、Pt は、低温から CO の酸化に優れる一方で、耐熱性が低いため、例えば、一般式 ABO_3 で表されるペロブスカイト型構造の複合酸化物に、Pt を含浸担持させて、耐熱性の向上を図ることが知られており、さらには、Pt を複合酸化物の組成として含ませれば、Pt を含浸担持させるよりも、より一層の耐熱性の向上および排ガス浄化性能の向上を図れることが知られている。

【0004】

そのような、Pt を組成として含むペロブスカイト型構造の複合酸化物として、例えば、 $La_{0.4}Sr_{0.6}Co_{0.95}Pt_{0.05}O_3$ (特開平5-76762号公報)、 $La_{0.9}Ce_{0.1}Co_{0.98}Pt_{0.02}O_3$ 、 $La_{1.0}Co_{0.9}Pt_{0.1}O_3$ 、 $La_{1.0}Co_{0.8}Pt_{0.2}O_3$ (特開平6-100319号公報)、 $La_{0.8}Sr_{0.2}Cr_{0.95}Pt_{0.05}O_3$ 、 $La_{1.0}Ni_{0.98}Pt_{0.02}O_3$ 、 $La_{1.0}Co_{0.9}Pt_{0.1}O_3$ 、 $La_{1.0}Fe_{0.8}Pt_{0.2}O_3$ 、 $La_{0.8}Sr_{0.2}Cr_{0.95}Pt_{0.05}O_3$ (特開平6-304449号公報)、 $La_{1.0}Co_{0.9}Pt_{0.1}O_3$ 、 $La_{1.0}Fe_{0.8}Pt_{0.2}O_3$ 、 $La_{1.0}Mn_{0.98}Pt_{0.02}O_3$ 、 $La_{0.8}Sr_{0.2}Cr_{0.95}Pt_{0.05}O_3$ 、 $La_{1.0}Co_{0.95}Pt_{0.05}O_3$ 、 $La_{1.0}Mn_{0.98}Pt_{0.02}O_3$ (特開平7-116519号公報)、 $La_{0.2}Ba_{0.7}Y_{0.1}Cu_{0.48}Cr_{0.48}Pt_{0.04}O_3$ 、 $La_{0.9}Ce_{0.1}Co_{0.9}Pt_{0.05}Ru_{0.05}O_3$ (特開平8-217461号公報) などが提案され

ている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

しかし、上記の複合酸化物において、一般式 ABO_3 で表されるペロブスカイト型構造において、Aサイトに、希土類元素のみが配置され、また、Bサイトに、Pt以外の遷移元素として、Cr（クロム）、Ni（ニッケル）、Cu（銅）のみが配置されていると、酸化還元雰囲気下において、Ptがペロブスカイト型構造中に安定に存在しにくくなり、長期使用により粒成長して、触媒活性の大幅な低下を生じる場合がある。

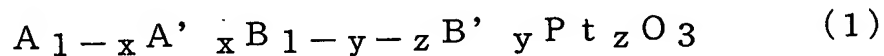
【0006】

本発明は、このような事情に鑑みなされたもので、その目的とするところは、Ptの触媒活性を、長期にわたって高いレベルで維持することができ、優れた排ガス浄化性能を実現することのできる、排ガス浄化用触媒を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】

上記目的を達成するために、本発明の排ガス浄化用触媒は、一般式 (1)



(式中、Aは、3価以外に価数変動しない希土類元素を必ず含む希土類元素から選ばれる少なくとも1種の元素を示し、A'は、アルカリ土類金属およびAgから選ばれる少なくとも1種の元素を示し、Bは、Fe、Mn、Alから選ばれる少なくとも1種の元素を示し、B'は、Pt、Fe、Mn、Co、希土類元素以外の遷移元素から選ばれる少なくとも1種の元素を示し、xは、 $0 < x \leq 0.5$ の数值範囲の原子割合を示し、yは、 $0 \leq y < 0.5$ の数值範囲の原子割合を示し、zは、 $0 < z \leq 0.5$ の数值範囲の原子割合を示す。)

で表されるペロブスカイト型構造の複合酸化物を含むことを特徴としている。

【0008】

また、本発明は、一般式 (1) において、Aが、La、Nd、Yから選ばれる少なくとも1種の元素を示し、A'が、Mg、Ca、Sr、Ba、Agから選ば

れる少なくとも1種の元素を示し、B' が、Rh、Ruから選ばれる少なくとも1種の元素を示すことが好ましい。

【0009】

また、本発明は、一般式(1)において、yおよびzは、 $0 < y + z \leq 0.5$ の関係を満たすことが好ましい。

【0010】

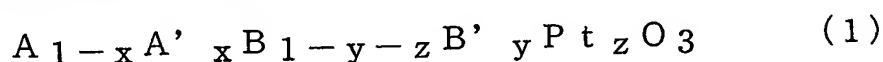
また、本発明は、一般式(1)において、xおよびzが、 $x = z$ （ただし、A' がAgの場合には、 $2x = z$ ）の関係を満たすことが好ましい。

【0011】

【発明の実施の形態】

本発明の排ガス浄化用触媒は、一般式(1)

上記目的を達成するために、本発明の排ガス浄化用触媒は、一般式(1)



(式中、Aは、3価以外に価数変動しない希土類元素を必ず含む希土類元素から選ばれる少なくとも1種の元素を示し、A' は、アルカリ土類金属およびAgから選ばれる少なくとも1種の元素を示し、Bは、Fe、Mn、Alから選ばれる少なくとも1種の元素を示し、B' は、Pt、Fe、Mn、Co、希土類元素以外の遷移元素から選ばれる少なくとも1種の元素を示し、xは、 $0 < x \leq 0.5$ の数値範囲の原子割合を示し、yは、 $0 \leq y < 0.5$ の数値範囲の原子割合を示し、zは、 $0 < z \leq 0.5$ の数値範囲の原子割合を示す。)

で表されるペロブスカイト型構造の複合酸化物を含んでいる。

【0012】

すなわち、この複合酸化物は、ペロブスカイト型構造であって、Aサイトには、Aで示される3価以外に価数変動しない希土類元素を必ず含む希土類元素から選ばれる少なくとも1種の元素、および、A' で示されるアルカリ土類金属およびAgから選ばれる少なくとも1種の元素が、必ず配置される。このように、Aサイトに、Aで示される3価以外に価数変動しない希土類元素を必ず含む希土類元素から選ばれる少なくとも1種の元素、および、A' で示されるアルカリ土類金属およびAgから選ばれる少なくとも1種の元素を、ともに必ず配置させるこ

とにより、P t をペロブスカイト型構造中に安定に存在させることができる。

【0013】

また、B サイトには、B で示される F e、M n、A l から選ばれる少なくとも 1 種の元素が必ず配置され、B' で示される P t、F e、M n、C o、希土類元素以外の遷移元素から選ばれる少なくとも 1 種の元素が任意的に配置され、P t が必ず配置される。このように、B サイトに、P t とともに、B で示される F e、M n、A l から選ばれる少なくとも 1 種の元素を必ず配置させることにより、P t をペロブスカイト型構造中に安定に存在させることができる。

【0014】

A サイトにおいて、A で示される希土類元素には、3 価以外に価数変動しない希土類元素が必ず含まれている。3 価以外に価数変動しない希土類元素は、常時、3 価をとる希土類元素であって、例えば、S c (スカンジウム)、Y (イットリウム)、L a (ランタン)、N d (ネオジム)、P m (プロメチウム)、G d (ガドリニウム)、D y (ジスプロシウム)、H o (ホルミウム)、E r (エルビウム)、L u (ルテチウム) などが挙げられる。

【0015】

これら 3 価以外に価数変動しない希土類元素としては、好ましくは、L a、N d、Y が挙げられる。L a、N d、Y を用いることで、ペロブスカイト型構造の安定化の向上を図ることができる。

【0016】

また、A で示される希土類元素には、C e (セリウム)、P r (プラセオジム)、T b (テルビウム) などの 3 価または 4 価に価数変動する希土類元素や、S m (サマリウム)、E u (ユーロピウム)、T m (ツリウム)、Y b (イッテルビウム) などの 2 価または 3 価に価数変動する希土類元素が含まれていてもよい。ただし、この場合には、3 価以外に価数変動しない希土類元素の原子割合が 0.5 以上であることが好ましい。A サイトにおける 3 価以外に価数変動しない希土類元素の原子割合が 0.5 未満であると、P t のペロブスカイト型構造中における安定化を図れない場合がある。

【0017】

また、上記した希土類元素は、単独で用いてもよく、また、2種以上併用してもよい。

【0018】

また、Aサイトにおいて、A' で示されるアルカリ土類金属としては、Be（ベリリウム）、Mg（マグネシウム）、Ca（カルシウム）、Sr（ストロンチウム）、Ba（バリウム）、Ra（ラジウム）が挙げられる。これらのアルカリ土類金属は、単独で用いてもよく、また、2種以上併用してもよい。

【0019】

そのため、A' で示されるアルカリ土類金属および／またはAgとしては、例えば、Be、Mg、Ca、Sr、Ba、Raなどのアルカリ土類金属および／または、Agが挙げられる。好ましくは、Mg、Ca、Sr、Ba、Agが挙げられる。Mg、Ca、Sr、Ba、Agを用いることで、ペロブスカイト型構造の安定化の向上を図ることができる。

【0020】

また、Aサイトにおいて、xは、 $0 < x \leq 0.5$ の数値範囲の原子割合、すなわち、A' で示されるアルカリ土類金属および／またはAgは、それぞれ単独で、または、互いに任意の原子割合で、その原子割合が、0.5以下、好ましくは、0.2以下の原子割合で配置され、かつ、Aで示される希土類元素が、それぞれ単独で、または、互いに任意の原子割合で、それらの全量がA' で示されるアルカリ土類金属および／またはAgの残量となるような原子割合で配置される。A' で示されるアルカリ土類金属および／またはAgの原子割合が、0.5を超えると、Ptのペロブスカイト型構造中における安定化を図れない場合がある。

【0021】

また、Bサイトにおいて、Ptとともに必ず配置され、Bで示されるFe（鉄）、Mn（マンガン）、Al（アルミニウム）は、単独で用いてもよく、また、2種以上併用してもよい。Fe、Mn、Alを用いることで、還元雰囲気下におけるペロブスカイト型構造の安定化の向上を図ることができる。また、Feを用いることで、環境負荷の低減化や安全性の向上を図ることができる。

【0022】

また、Bサイトにおいて、Ptとともに任意的に配置され、B'で示されるPt、Fe、Mn、Co、希土類元素以外の遷移元素としては、周期律表（IUPAC、1990年）において、原子番号22（Ti）～原子番号30（Zn）、原子番号40（Zr）～原子番号48（Cd）、および、原子番号72（Hf）～原子番号80（Hg）の各元素（Pt、Fe、Mn、Coを除く）が挙げられ、特に限定されないが、具体的には、Cr（クロム）、Ni（ニッケル）、Cu（銅）、Rh（ロジウム）、Ru（ルテニウム）などが挙げられる。好ましくは、Rh、Ruが挙げられる。Rh、Ruを用いることで、低温活性を向上させることができる。なお、これらの遷移元素は、単独で用いてもよく、また、2種以上併用してもよい。

【0023】

また、Bサイトにおいて、yは、 $0 \leq y < 0.5$ の数値範囲の原子割合、すなわち、B'で示されるPt、Fe、Mn、Co、希土類元素以外の遷移元素は、それぞれ単独で、または、互いに任意の原子割合で、その原子割合が、0.5未満、好ましくは、0.4未満の原子割合で配置される。Pt、Fe、Mn、Co、希土類元素以外の遷移元素の原子割合が、0.5以上であると、Ptのペロブスカイト型構造中における安定化を図れない場合がある。また、B'で示されるPt、Fe、Mn、Co、希土類元素以外の遷移元素が、Rh、Ruである場合には、コストの低減化を図ることができない場合がある。

【0024】

また、zは、 $0 < z \leq 0.5$ の数値範囲の原子割合、すなわち、Ptは、その原子割合が、0.5以下で配置される。Ptの原子割合が、0.5を超えると、コストの低減化が図れない場合がある。

【0025】

そして、Bで示されるFe（鉄）、Mn（マンガン）、Al（アルミニウム）は、それぞれ単独で、または、互いに任意の原子割合で、それらの全量がB'で示されるPt、Fe、Mn、Co、希土類元素以外の遷移元素およびPtの残量となるような原子割合で配置される。

【0026】

また、Bサイトにおいては、 y および z は、 $0 < y + z \leq 0.5$ 、すなわち、 B' で示されるPt、Fe、Mn、Co、希土類元素以外の遷移元素と、Ptとの合計の原子割合が0.5以下、好ましくは、0.4以下であることが好ましい。このような原子割合であると、ペロブスカイト型構造の安定化をより一層図ることができる。

【0027】

さらに、本発明のペロブスカイト型構造の複合酸化物では、 x および z が、 $x = z$ （ただし、 A' がAgの場合には、 $2x = z$ ）、すなわち、 A' がアルカリ土類金属である場合には、 A' は、Ptの原子割合と同量であることが好ましく、また、 A' がAgである場合には、 A' の原子割合の2倍量が、Ptの原子割合と同量であることが好ましい。このような関係を満足すれば、ペロブスカイト型構造中にPtが4価で存在しやすくなり、さらなる安定化を図ることができる。

【0028】

そして、このような本発明のペロブスカイト型構造の複合酸化物は、特に制限されることなく、複合酸化物を調製するための適宜の方法、例えば、共沈法、クエン酸錯体法、アルコキシド法などによって、調製することができる。

【0029】

共沈法では、例えば、上記した各元素の塩を上記した化学量論比で含む混合含塩水溶液を調製し、この混合含塩水溶液に中和剤を加えて共沈させた後、得られた共沈物を乾燥後、熱処理する。

【0030】

各元素の塩としては、例えば、硫酸塩、硝酸塩、塩化物、りん酸塩などの無機塩、例えば、酢酸塩、しゅう酸塩などの有機酸塩などが挙げられる。好ましくは、硝酸塩や酢酸塩が挙げられる。また、混合含塩水溶液は、例えば、各元素の塩を、上記した化学量論比となるような割合で水に加えて、攪拌混合することにより調製することができる。

【0031】

その後、この混合含塩水溶液に、中和剤を加えて共沈させる。中和剤としては

、特に制限されないが、例えば、アンモニア、例えば、トリエチルアミン、ピリジンなどのアミン類などの有機塩基、例えば、カセイソーダ、カセイカリ、炭酸カリ、炭酸アンモンなどの無機塩基が用いられる。また、中和剤は、その中和剤を加えた後の混合含塩水溶液のpHが6～10程度となるように滴下する。このように滴下すれば、各元素の塩を効率よく共沈させることができる。

【0032】

そして、得られた共沈物を、必要により水洗し、例えば、真空乾燥や通風乾燥などにより乾燥させた後、例えば、約500～1000℃、好ましくは、約600～950℃で熱処理することにより、複合酸化物を調製することができる。

【0033】

また、クエン酸錯体法では、例えば、クエン酸と上記した各元素の塩とを、上記した各元素の塩が上記した化学量論比となるように含まれるクエン酸混合含塩水溶液を調製し、このクエン酸混合含塩水溶液を乾固させて、上記した各元素のクエン酸錯体を形成させた後、得られたクエン酸錯体を仮焼成後、熱処理する。

【0034】

各元素の塩としては、上記と同様の塩が挙げられ、また、クエン酸混合含塩水溶液は、例えば、上記と同様に混合含塩水溶液を調製して、その混合含塩水溶液に、クエン酸の水溶液を配合することにより、調製することができる。なお、クエン酸の配合量は、得られる複合酸化物1モルに対して、例えば、2～3モル程度であることが好ましい。

【0035】

その後、このクエン酸混合含塩水溶液を乾固させて、上記した各元素のクエン酸錯体を形成させる。乾固は、形成されるクエン酸錯体が分解しない温度、例えば、室温～150℃程度で、速やかに水分を除去する。これによって、上記した各元素のクエン酸錯体を形成させることができる。

【0036】

そして、形成されたクエン酸錯体を仮焼成後、熱処理する。仮焼成は、例えば、真空または不活性雰囲気下において250℃以上で加熱すればよい。その後、例えば、約500～1000℃、好ましくは、約600～950℃で熱処理する

ことにより、複合酸化物を調製することができる。

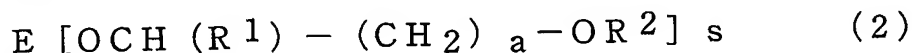
【0037】

また、アルコキシド法では、例えば、貴金属 (Pt、Ag、Rh、Ru など) を除く上記した各元素のアルコキシドを、上記した化学量論比で含む混合アルコキシド溶液を調製し、この混合アルコキシド溶液に、貴金属 (Pt、Ag、Rh、Ru など) の塩を含む水溶液を加えて加水分解により沈殿させた後、得られた沈殿物を乾燥後、熱処理する。

【0038】

各元素のアルコキシドとしては、例えば、各元素と、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、イソプロポキシ、ブトキシなどのアルコキシとから形成されるアルコラートや、下記一般式 (2) で示される各元素のアルコシアルコラートなどが挙げられる。

【0039】



(式中、E は、各元素を示し、 R^1 は、水素原子または炭素数 1～4 のアルキル基を示し、 R^2 は、炭素数 1～4 のアルキル基を示し、a は、1～3 の整数、s は、2～3 の整数を示す。)

アルコシアルコラートは、より具体的には、例えば、メトキシエチレート、メトキシプロピレート、メトキシブチレート、エトキシエチレート、エトキシプロピレート、プロポキシエチレート、ブトキシエチレートなどが挙げられる。

【0040】

そして、混合アルコキシド溶液は、例えば、各元素のアルコキシドを、上記した化学量論比となるように有機溶媒に加えて、攪拌混合することにより調製することができる。有機溶媒としては、各元素のアルコキシドを溶解できれば、特に制限されないが、例えば、芳香族炭化水素類、脂肪族炭化水素類、アルコール類、ケトン類、エステル類などが用いられる。好ましくは、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素類が用いられる。

【0041】

その後、この混合アルコキシド溶液に、上記した化学量論比で貴金属 (Pt、

Ag、Rh、Ruなど)の塩を含む水溶液を加えて加水分解により沈殿させる。
貴金属(Pt、Ag、Rh、Ruなど)の塩を含む水溶液としては、例えば、硝酸塩水溶液、塩化物水溶液、ヘキサアンミン塩化物水溶液、ジニトロジアンミン硝酸水溶液、ヘキサクロロ酸水和物、シアン化カリウム塩などが用いられる。

【0042】

そして、得られた沈殿物を、例えば、真空乾燥や通風乾燥などにより乾燥させた後、例えば、約500～1000℃、好ましくは、約500～850℃で熱処理することにより、複合酸化物を得ることができる。

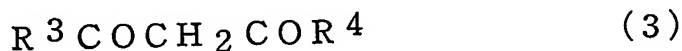
【0043】

また、このようなアルコキシド法においては、例えば、上記した混合アルコキシド溶液に、貴金属(Pt、Ag、Rh、Ruなど)の有機金属塩を含む溶液を混合して、均一混合溶液を調製し、これに水を加えて加水分解により沈殿させた後、得られた沈殿物を乾燥後、熱処理することにより、調製することもできる。

【0044】

貴金属(Pt、Ag、Rh、Ruなど)の有機金属塩としては、例えば、酢酸塩、プロピオン酸塩などから形成される貴金属(Pt、Ag、Rh、Ruなど)のカルボン酸塩、例えば、下記一般式(3)に示されるジケトン化合物から形成される貴金属(Pt、Ag、Rh、Ruなど)のジケトン錯体などの、貴金属(Pt、Ag、Rh、Ruなど)の金属キレート錯体が挙げられる。

【0045】



(式中、R³は、炭素数1～4のアルキル基、炭素数1～4のフルオロアルキル基またはアリール基、R⁴は、炭素数1～4のアルキル基、炭素数1～4のフルオロアルキル基、アリール基または炭素数1～4のアルキルオキシ基を示す。)

上記一般式(3)中、R³およびR⁴の炭素数1～4のアルキル基としては、例えば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、s-ブチル、t-ブチルなどが挙げられる。また、R³およびR⁴の炭素数1～4のフルオロアルキル基としては、例えば、トリフルオルメチルなどが挙げられる。また、R³およびR⁴のアリール基としては、例えば、フェニルが挙げられる。また、R⁴の

炭素数1～4のアルキルオキシ基としては、例えば、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、イソプロポキシ、ブトキシ、s-ブトキシ、t-ブトキシなどが挙げられる。

【0046】

ジケトン化合物は、より具体的には、例えば、2，4-ペンタンジオン、2，4-ヘキサンジオン、2，2-ジメチル-3，5-ヘキサンジオン、1-フェニル-1，3-ブタンジオン、1-トリフルオロメチル-1，3-ブタンジオン、ヘキサフルオロアセチルアセトン、1，3-ジフェニル-1，3-プロパンジオン、ジピバロイルメタン、メチルアセトアセテート、エチルアセトアセテート、t-ブチルアセトアセテートなどが挙げられる。

【0047】

また、貴金属（Pt、Ag、Rh、Ruなど）の有機金属塩を含む溶液は、例えば、貴金属（Pt、Ag、Rh、Ruなど）の有機金属塩を、上記した化学量論比となるように有機溶媒に加えて、攪拌混合することにより調製することができる。有機溶媒としては、上記した有機溶媒が用いられる。

【0048】

そして、このようにして調製された貴金属（Pt、Ag、Rh、Ruなど）の有機金属塩を含む溶液を、上記した混合アルコキシド溶液に混合して、均一混合溶液を調製した後、この均一混合溶液に水を加えて加水分解により沈殿させる。

【0049】

そして、得られた沈殿物を、例えば、真空乾燥や通風乾燥などにより乾燥させた後、例えば、約500～1000℃、好ましくは、約500～850℃で熱処理することにより、複合酸化物を得ることができる。

【0050】

そして、このようにして得られる本発明の複合酸化物は、そのまま、排ガス浄化用触媒として用いることもできるが、通常、触媒担体上に担持させるなど、公知の方法により、排ガス浄化用触媒として調製される。

【0051】

触媒担体としては、特に限定されず、例えば、コーゼライトなどからなるハ

ニカム状のモノリス担体など、公知の触媒担体が用いられる。

【0052】

触媒担体上に担持させるには、例えば、まず、得られた複合酸化物に、水を加えてスラリーとした後、触媒担体上にコーティングし、乾燥させ、その後、約300～800℃、好ましくは、約300～600℃で熱処理すればよい。

【0053】

なお、このような排ガス浄化用触媒として調製においては、他の公知の触媒成分（例えば、貴金属が担持されているアルミナや、貴金属が担持されている他の公知の複合酸化物など）を、本発明の複合酸化物と、適宜併用してもよい。

【0054】

そして、このようにして得られる本発明の複合酸化物を含む排ガス浄化用触媒は、Ptをペロブスカイト型構造中において安定に存在させることができ、酸化雰囲気下での固溶および還元雰囲気下での析出を繰り返す自己再生機能によって、長期使用においても、Ptが複合酸化物中において微細かつ高分散に保持され、高い触媒活性を維持することができる。また、Ptのペロブスカイト型構造に対する酸化還元雰囲気での固溶析出による自己再生機能によって、Ptの使用量を大幅に低減しても、触媒活性を実現することができる。

【0055】

その結果、本発明の複合酸化物を含む排ガス浄化用触媒は、Ptの触媒活性を、長期にわたって高いレベルで維持することができ、優れた排ガス浄化性能を実現することができる。そのため、自動車用の排ガス浄化用触媒として好適に用いることができる。

【0056】

【実施例】

以下に、実施例および比較例を挙げて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明は、これら実施例および比較例に何ら限定されるものではない。

【0057】

実施例1

ランタンエトキシエチレート $[La(OC_2H_4OEt)_3]$ 36.6g (0.

0.90モル)、ストロンチウムエトキシエチレート $[\text{Sr}(\text{OC}_2\text{H}_4\text{OEt})_2]$ 2.7 g (0.010モル)、鉄エトキシエチレート $[\text{Fe}(\text{OC}_2\text{H}_4\text{OEt})_3]$ 17.4 g (0.054モル)、マンガンエトキシエチレート $[\text{Mn}(\text{OC}_2\text{H}_4\text{OEt})_2]$ 8.4 g (0.036モル)を、500 mL容量の丸底フラスコに加え、トルエン200 mLを加えて攪拌溶解させることにより、混合アルコキシド溶液を調製した。そして、白金アセチルアセトナート $[\text{Pt}(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)_2]$ 3.93 g (0.010モル)をトルエン200 mLに溶解して、この溶液を、さらに丸底フラスコの混合アルコキシド溶液に加えて、 LaSrFeMnPt を含む均一混合溶液を調製した。

【0058】

次いで、この丸底フラスコ中に、脱イオン水200 mLを約15分かけて滴下した。そうすると、加水分解により褐色の粘稠沈殿が生成した。

【0059】

その後、室温下で2時間攪拌した後、減圧下でトルエンおよび水分を留去して、 LaSrFeMnPt 複合酸化物の前駆体を得た。次いで、この前駆体を、シャーレに移し、60℃にて24時間通風乾燥後、大気中、電気炉を用いて600℃で1時間熱処理することによって、黒褐色の粉体を得た。

【0060】

この粉体は、粉末X線回折の結果から、 $\text{La}_{0.90}\text{Sr}_{0.10}\text{Fe}_{0.54}\text{Mn}_{0.36}\text{Pt}_{0.10}\text{O}_3$ のペロブスカイト型構造の複合酸化物からなる単一結晶相であると同定された。また、その比表面積は $27\text{ m}^2/\text{g}$ であり、複合酸化物中におけるPt含有量は、7.77質量%であった。

【0061】

実施例2

ランタンメトキシエチレート $[\text{La}(\text{OC}_2\text{H}_4\text{OMe})_3]$ 34.6 g (0.095モル)、アルミニウムメトキシエチレート $[\text{Al}(\text{OC}_2\text{H}_4\text{OMe})_3]$ 20.2 g (0.080モル)、マンガンメトキシエチレート $[\text{Mn}(\text{OC}_2\text{H}_4\text{OMe})_2]$ 2.0 g (0.010モル)を、500 mL容量の丸底フラスコに加え、トルエン200 mLを加えて攪拌溶解させることにより、混合アルコキ

シド溶液を調製した。そして、銀アセチルアセトナート $[\text{Ag}(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)]$ 1.04 g (0.005 モル)、白金アセチルアセトナート $[\text{Pt}(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)_2]$ 3.14 g (0.008 モル)、ルテニウムアセチルアセトナート $[\text{Ru}(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)_3]$ 0.80 g (0.002 モル) をトルエン 200 mL に溶解して、この溶液を、さらに丸底フラスコの混合アルコキシド溶液に加えて、 LaAgAlMnPtRu を含む均一混合溶液を調製した。

【0062】

以下、実施例 1 と同様の操作により、黒褐色の粉体を得た。ただし、熱処理は、800℃で 2 時間とした。

【0063】

この粉体は、粉末 X 線回折の結果から、 $\text{La}_{0.95}\text{Ag}_{0.05}\text{Al}_{0.80}\text{Mn}_{0.10}\text{Pt}_{0.08}\text{Ru}_{0.02}\text{O}_3$ のペロブスカイト型構造の複合酸化物からなる単一結晶相であると同定された。また、その比表面積は $19\text{ m}^2/\text{g}$ であり、複合酸化物中における Ag 含有量は、2.34 質量%、Pt 含有量は、6.78 質量%、Ru 含有量は、0.88 質量%であった。

【0064】

実施例 3

ネオジウムメトキシプロピレート $[\text{Nd}(\text{OCHMeCH}_2\text{OMe})_3]$ 32.9 g (0.080 モル)、バリウムメトキシプロピレート $[\text{Ba}(\text{OCHMeCH}_2\text{OMe})_2]$ 3.2 g (0.001 モル)、マグネシウムメトキシプロピレート $[\text{Mg}(\text{OCHMeCH}_2\text{OMe})_2]$ 2.0 g (0.010 モル)、アルミニウムメトキシプロピレート $[\text{Al}(\text{OCHMeCH}_2\text{OMe})_3]$ 25.0 g (0.085 モル) を、500 mL 容量の丸底フラスコに加え、キシレン 200 mL を加えて攪拌溶解させることにより、混合アルコキシド溶液を調製した。そして、白金アセチルアセトナート $[\text{Pt}(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)_2]$ 3.93 g (0.010 モル)、ロジウムアセチルアセトナート $[\text{Rh}(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)_3]$ 2.00 g (0.005 モル) をキシレン 200 mL に溶解して、この溶液を、さらに丸底フラスコの混合アルコキシド溶液に加えて、Nd

BaMgAlPtRhを含む均一混合溶液を調製した。

【0065】

以下、実施例1と同様の操作により、黒褐色の粉体を得た。ただし、熱処理は、600℃で2時間とした。

【0066】

この粉体は、粉末X線回折の結果から、 $\text{Nd}_{0.80}\text{Ba}_{0.10}\text{Mg}_{0.10}\text{Al}_{0.85}\text{Pt}_{0.10}\text{Rh}_{0.05}\text{O}_3$ のペロブスカイト型構造の複合酸化物からなる単一結晶相であると同定された。また、その比表面積は $29\text{m}^2/\text{g}$ であり、複合酸化物中におけるPt含有量は、8.40質量%、Rh含有量は、2.21質量%であった。

【0067】

実施例4

ランタンエトキシエチレート $[\text{La}(\text{OC}_2\text{H}_4\text{OEt})_3]$ 36.6g (0.090モル)、カルシウムエトキシエチレート $[\text{Ca}(\text{OC}_2\text{H}_4\text{OEt})_2]$ 2.2g (0.010モル)、鉄エトキシエチレート $[\text{Fe}(\text{OC}_2\text{H}_4\text{OEt})_3]$ 29.0g (0.090モル)を、500mL容量の丸底フラスコに加え、トルエン200mLを加えて攪拌溶解させることにより、混合アルコキシド溶液を調製した。

【0068】

次いで、ジニトロジアンミン白金硝酸溶液 (Pt分8.50質量%) 22.9g (Pt換算で1.95g、0.010モル相当)を、脱イオン水200mLにて希釈した後、この溶液を、さらに丸底フラスコの混合アルコキシド溶液に約15分かけて滴下した。そうすると、加水分解により褐色の粘稠沈殿が生成した。

【0069】

以下、実施例1と同様の操作により、黒褐色の粉体を得た。ただし、熱処理は、700℃で2時間とした。

【0070】

この粉体は、粉末X線回折の結果から、 $\text{La}_{0.90}\text{Ca}_{0.10}\text{Fe}_{0.90}\text{Pt}_{0.10}\text{O}_3$ のペロブスカイト型構造の複合酸化物からなる単一結晶相で

あると同定された。また、その比表面積は $19 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、複合酸化物中における Pt 含有量は、7.90 質量%であった。

【0071】

実施例 5

硝酸イットリウム ($\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 19.1 g (0.050 モル)、硝酸ストロンチウム ($\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$) 7.5 g (0.050 モル)、硝酸鉄 ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) 20.2 g (0.050 モル)、ジニトロジアンミン白金硝酸溶液 (Pt 分 8.50 質量%) 114.8 g (Pt 換算で 9.75 g、0.050 モル相当) を、純水 100 mL に溶解して、均一に混合することにより、均一混合溶液を調製した。そして、クエン酸 46.1 g (0.240 モル) を純水 100 mL に溶解して、この溶液を、均一混合溶液に加えて、 Y Sr Fe Pt を含むクエン酸混合含塩水溶液を調製した。

【0072】

次いで、クエン酸混合含塩水溶液をロータリーエバポレータで真空引きしながら、 $60 \sim 80^\circ\text{C}$ の油浴中にて蒸発乾固させ、3 時間程度で溶液が鉛状になった時点で、油浴の温度をゆっくりと昇温させ、最終的に 250°C にて、1 時間真空乾燥し、クエン酸錯体を得た。

【0073】

得られたクエン酸錯体を、 300°C で 3 時間、大気中で焼成し、乳鉢で解砕した後、再び、 700°C で 3 時間、大気中で焼成することにより、粉体を得た。

【0074】

この粉体は、粉末 X 線回折の結果から、 $\text{Y}_{0.50}\text{Sr}_{0.50}\text{Fe}_{0.50}\text{Pt}_{0.50}\text{O}_3$ のペロブスカイト型構造の複合酸化物からなる単一結晶相であると同定された。また、その比表面積は $22.5 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、複合酸化物中における Pt 含有量は、37.27 質量%であった。

【0075】

実施例 6

硝酸ランタン ($\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 39.0 g (0.090 モル)、硝酸ストロンチウム ($\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$) 2.7 g (0.010 モル)、硝酸

マンガン ($\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 31.4 g (0.090モル)、ジニトロジアンミン白金硝酸溶液 (Pt分8.50質量%) 22.9 (Pt換算で1.95 g、0.010モル相当) をイオン交換水200 mLに溶解して、均一に混合することにより、 LaSrMnPt を含む混合含塩水溶液を調製した。

【0076】

この溶液に、中和剤として炭酸アンモニウム水溶液を、pHが10になるまで滴下して共沈させ、十分に攪拌後、ろ過水洗した。

【0077】

得られた共沈物を、120℃で12時間乾燥後、700℃で3時間、大気中で焼成することにより、粉体を得た。

【0078】

この粉体は、粉末X線回折の結果から、 $\text{La}_{0.90}\text{Sr}_{0.10}\text{Mn}_{0.90}\text{Pt}_{0.10}\text{O}_3$ のペロブスカイト型構造の複合酸化物からなる単一結晶相であると定された。また、その比表面積は $20.1\text{ m}^2/\text{g}$ であり、複合酸化物中におけるPt含有量は、7.78質量%であった。

【0079】

比較例 1

市販の $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (比表面積 $180\text{ m}^2/\text{g}$) 20 gに、ジニトロジアンミン白金硝酸溶液 (Pt分8.50質量%) 27.1 g (Pt換算で2.3 g) を用いて、Ptを含浸した後、60℃にて24時間通風乾燥後、大気中、電気炉を用いて500℃で1時間熱処理した。 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ のPt担持量は、10.3質量%であった。

【0080】

比較例 2

硝酸ランタン ($\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 34.6 g (0.080モル)、硝酸イットリウム ($\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 3.83 g (0.010モル)、硝酸ストロンチウム ($\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$) 2.74 g (0.010モル)、硝酸コバルト ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) 21.3 g (0.090モル)、ジニトロジアンミン白金硝酸溶液 (Pt分8.50質量%) 22.9 (Pt換算

で1.95 g、0.010モル相当)を、純水100 mLに溶解して、均一に混合することにより、均一混合溶液を調製した。そして、クエン酸46.1 g (0.240モル)を純水に溶解して、この溶液を、均一混合溶液に加えて、LaY SrCoPtを含むクエン酸混合含塩水溶液を調製した。

【0081】

以下、実施例5と同様の操作により粉体を得た。

【0082】

この粉体は、粉末X線回折の結果から、 $\text{La}_{0.80}\text{Y}_{0.10}\text{Sr}_{0.10}\text{Co}_{0.90}\text{Pt}_{0.10}\text{O}_3$ のペロブスカイト型構造の複合酸化物からなる単一結晶相であると同定された。また、その比表面積は $24.6 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、複合酸化物中におけるPt含有量は、7.82質量%であった。

【0083】

比較例3

硝酸ランタン ($\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 39.0 g (0.090モル)、硝酸ストロンチウム ($\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$) 1.35 g (0.005モル)、硝酸ニッケル ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 1.45 g (0.005モル)、硝酸コバルト ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) 21.3 g (0.090モル)、ジニトロジアンミン白金硝酸溶液 (Pt分8.50質量%) 22.9 (Pt換算で1.95 g、0.010モル相当)をイオン交換水200 mLに溶解して、均一に混合することにより、LaSrNiCoPtを含む混合含塩水溶液を調製した。

。

【0084】

以下、実施例6と同様の操作により粉体を得た。

【0085】

この粉体は、粉末X線回折の結果から、 $\text{La}_{0.90}\text{Sr}_{0.05}\text{Ni}_{0.05}\text{Co}_{0.90}\text{Pt}_{0.10}\text{O}_3$ のペロブスカイト型構造の複合酸化物からなる単一結晶相であると同定された。また、その比表面積は $19.6 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、複合酸化物中におけるPt含有量は、7.71質量%であった。

【0086】

試験例 1

1) 触媒担体に対するコーティング

実施例 1～6 および比較例 1～3 で得られた各粉体 20 g と、 $\text{Ce}_{0.6}\text{Zr}_{0.3}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{0.95}$ の組成からなる複合酸化物の粉体 100 g とを、脱イオン水 120 mL と混合し、さらに、ジルコニアゾル（日産化学社製 NZS-30B：固形分 30 質量%）21.1 g を加えてスラリーを調製した。このスラリーを、コージェライト質ハニカム（直径 80 mm、長さ 95 mm、格子密度 400 セル/（0.025 m）²）からなる触媒担体にコーティングした。

【0087】

コーティング後、余剰のスラリーをエアブローにて吹き払い、粉体のコーティング量が 126 g/触媒担体 1 L（60 g/個）となるように調整した。その後、120℃にて 12 時間通風乾燥後、大気中、600℃で 3 時間焼成することによって、実施例 1～6 および比較例 1～3 の粉体を含有するモノリス状触媒をそれぞれ得た。

【0088】

2) 耐久試験

V 型 8 気筒排気量 4 L のエンジンの両バンク各々に、上記で得られた各モノリス状触媒を、それぞれ装着し、触媒床内の最高温度が 1050℃となる 30 秒で 1 サイクルの耐久パターンを、60 時間繰り返した。

【0089】

耐久パターンは、0～5 秒（5 秒間）は、理論空燃比（ $\lambda = 1$ ）で運転し、5～28 秒（23 秒間）は、過剰の燃料を噴射（ $\lambda = 0.89$ ）し、2 秒遅れて、7～30 秒（23 秒間）は、触媒の上流側に高圧の 2 次空気を噴射し、7～28 秒（21 秒間）は、やや空気過剰（ $\lambda = 1.02$ ）として、触媒内部において過剰の燃料を燃焼させて、触媒床内の温度を 1050℃まで上昇させ、28～30 秒（2 秒間）は、理論空燃比（ $\lambda = 1$ ）に戻し、かつ、2 次空気を導入し続けて、空気が大過剰となる高温酸化雰囲気（ $\lambda = 1.25$ ）とした。

【0090】

3) 活性評価

直列4気筒排気量1.5Lのエンジンを用い、理論空燃比($\lambda = 1$)を中心として、 $\Delta\lambda = \pm 3.4\%$ ($\Delta A/F = \pm 0.5 A/F$)の振幅を、周波数1Hzで与え、耐久前後の各モノリス状触媒のCO、HC、NO_xの浄化率を測定した。その結果を表1に示す。なお、測定は、モノリス状触媒の上流側(入口ガス)の温度を460℃に保ち、流速は、空間速度(SV)50000/毎時とした。なお、表1には、各モノリス状触媒1L当たりの貴金属含有量(g)を併せて示す。

【0091】

【表 1】

触 媒	組 成	貴金属含有量 (g/L触媒)	耐久前浄化率(%)			耐久後浄化率(%)		
			CO	HC	NO _x	CO	HC	NO _x
実施例1	$\text{La}_{0.90}\text{Sr}_{0.10}\text{Fe}_{0.54}\text{Mn}_{0.36}\text{Pt}_{0.10}\text{O}_3$	Pt: 1.55	94.3	96.8	93.8	85.7	88.5	85.1
実施例2	$\text{La}_{0.95}\text{Ag}_{0.05}\text{Al}_{0.80}\text{Mn}_{0.10}\text{Pt}_{0.08}\text{Ru}_{0.02}\text{O}_3$	Pt: 1.35・Ru: 1.76・Ag: 0.47	96.6	93.4	97.2	87.6	82.0	81.7
実施例3	$\text{Nd}_{0.80}\text{Ba}_{0.10}\text{Mg}_{0.10}\text{Al}_{0.85}\text{Pt}_{0.10}\text{Rh}_{0.05}\text{O}_3$	Pt: 1.68・Rh: 0.441	99.3	100	100	92.0	89.7	92.5
実施例4	$\text{La}_{0.90}\text{Ca}_{0.10}\text{Fe}_{0.90}\text{Pt}_{0.10}\text{O}_3$	Pt: 1.58	95.3	98.7	95.5	81.9	80.6	82.6
実施例5	$\text{Y}_{0.50}\text{Sr}_{0.50}\text{Fe}_{0.50}\text{Pt}_{0.50}\text{O}_3$	Pt: 7.45	98.6	99.0	98.2	94.1	93.3	95.0
実施例6	$\text{La}_{0.90}\text{Sr}_{0.10}\text{Mn}_{0.90}\text{Pt}_{0.10}\text{O}_3$	Pt: 1.56	93.2	95.1	92.4	84.0	86.4	83.2
比較例1	Pt担持/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	Pt: 2.06	98.8	92.1	87.0	66.7	60.8	27.1
比較例2	$\text{La}_{0.80}\text{Y}_{0.10}\text{Sr}_{0.10}\text{Co}_{0.90}\text{Pt}_{0.10}\text{O}_3$	Pt: 1.56	94.3	90.0	96.1	75.5	68.3	65.2
比較例3	$\text{La}_{0.90}\text{Sr}_{0.05}\text{Ni}_{0.05}\text{Co}_{0.90}\text{Pt}_{0.10}\text{O}_3$	Pt: 1.54	92.0	91.1	95.3	72.1	69.5	64.0

表1から、比較例1～3の粉体を含有するモノリス状触媒は、耐久により浄化率が大きく低下したのに対し、実施例1～6の粉体を含有するモノリス状触媒は、耐久後も高い活性を維持していることがわかる。

【0092】

【発明の効果】

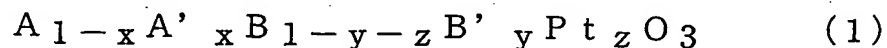
本発明の排ガス浄化用触媒は、Ptの触媒活性を、長期にわたって高いレベルで維持することができ、優れた排ガス浄化性能を実現することができる。そのため、自動車用の排ガス浄化用触媒として好適に用いることができる。

【書類名】 要約書

【課題】

【課題】 Pt の触媒活性を、長期にわたって高いレベルで維持することができ、優れた排ガス浄化性能を実現できる、排ガス浄化用触媒を提供すること。

【解決手段】 排ガス浄化用触媒を、一般式 (1)



(式中、A は 3 価以外に価数変動しない希土類元素を必ず含む希土類元素から選ばれる少なくとも 1 種の元素を示し、A' はアルカリ土類金属および Ag から選ばれる少なくとも 1 種の元素を示し、B は Fe、Mn、Al から選ばれる少なくとも 1 種の元素を示し、B' は Pt、Fe、Mn、Co、希土類元素以外の遷移元素から選ばれる少なくとも 1 種の元素を示し、x は $0 < x \leq 0.5$ 、y は $0 \leq y < 0.5$ 、z は $0 < z \leq 0.5$ の原子割合を示す。) で表されるペロブスカイト型構造の複合酸化物を含むように調製する。

【選択図】 なし

特願 2002-200592

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000002967]

1. 変更年月日

1990年 8月21日

[変更理由]

新規登録

住 所

大阪府池田市ダイハツ町1番1号

氏 名

ダイハツ工業株式会社

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.